

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年10 月13 日 (13.10.2005)

PCT

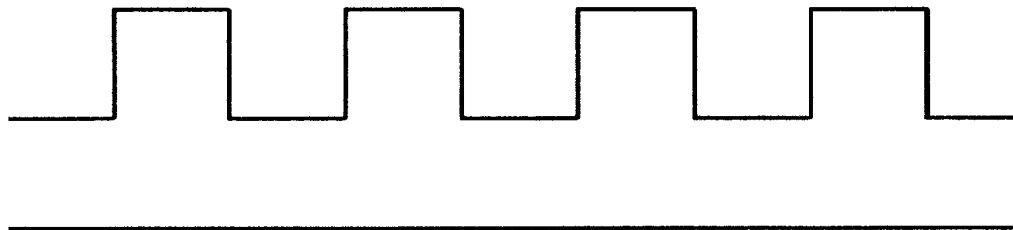
(10) 国際公開番号
WO 2005/095024 A1

- (51) 国際特許分類: **B22D 11/06**, 11/106, B22F 3/00, 09/04, C22C 33/02, 38/00, H01F 1/053, 1/08
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006278
- (22) 国際出願日: 2005 年3 月31 日 (31.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-103262 2004 年3 月31 日 (31.03.2004) JP
特願2004-160357 2004 年5 月28 日 (28.05.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社三徳 (SANTOKU CORPORATION) [JP/JP]; 〒6580013 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新谷 和雅 (SHINTANI, Kazumasa) [JP/JP]; 〒6580013 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 株式会社三徳内 Hyogo (JP). 村上 亮 (MURAKAMI, Ryo) [JP/JP]; 〒2320006 神奈川県横浜市南区南太田4-2-3-605 Kanagawa (JP). 山本 和彦 (YAMAMOTO, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒6580013 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 株式会社三徳内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 酒井 一, 外 (SAKAI, Hajime et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町5丁目7番地 秀和紀尾井町 T B R ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ALLOY SLAB FOR RARE-EARTH SINTERED MAGNET, ALLOY SLAB FOR RARE-EARTH SINTERED MAGNET AND RARE-EARTH SINTERED MAGNET

(54) 発明の名称: 希土類焼結磁石用合金鋳片の製造法、希土類焼結磁石用合金鋳片及び希土類焼結磁石



(57) Abstract: A process for producing an alloy slab for rare-earth sintered magnet, in which homogenization of R-rich region and 2-14-1 phase dendrite spacings, sizes, orientations, shapes, etc. can be attained with the generation of chill crystal suppressed, which alloy slab facilitates pulverization into uniform particle size in the step of pulverization for production of rare-earth sintered magnet and enables control of contraction ratio of an alloy powder compact after the pulverization; an alloy slab for rare-earth sintered magnet produced by the process; and a rare-earth sintered magnet excelling in magnetic properties. There is provided a process comprising the step of preparing a melt of alloy composed of R such as a rare earth metal element, B and Fe together with the balance of M and the step of feeding the alloy melt to cooling rolls with surfaces having multiple linear solidification nucleus generation inhibiting parts capable of inhibiting the generation of dendrite, etc. and solidification nucleus generating parts capable of generation of dendrite wherein the line width of solidification nucleus generation inhibiting parts has a region of $> 100 \mu\text{m}$, thereby effecting cooling solidification.

(57) 要約: 本発明は、R-rich領域及び2-14-1相のデンドライトの間隔、大きさ、配向性、形状等を均質化でき、チル晶の生成が抑制され、希土類焼結磁石を調製する際の粉碎工程において、均一粒度への粉碎が容易で、粉碎後の合金粉末成形体の縮率制御が可能な希土類焼結磁石用合金鋳片の製造法、該方法で得られる希土類焼結磁石用合金鋳片及び磁気特性に優れる希土類焼結磁石を提供する。本発明の製造法は、希土類金属元素等のR、B及びFeを含む残部Mからなる組成の合金溶湯を準備する工程と、ロール表面に、デンドライト等の生成を抑制する線状の凝固核生成抑制部と、デンドライトを生成させる凝固核生成部とを各々複数有し、且つ凝固核生成抑制部の線幅が $100 \mu\text{m}$ より大きい領域を有する冷却ロールに前記合金溶湯を供給して冷却凝固させる工程とを含む。

WO 2005/095024 A1



NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

希土類焼結磁石用合金鑄片の製造法、希土類焼結磁石用合金鑄片及び希土類焼結磁石

技術分野

[0001] 本発明は、希土類焼結磁石用合金鑄片の製造法、該方法により得られる特定の希土類焼結磁石用合金鑄片及び該合金鑄片を用いた希土類焼結磁石に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の小型化・軽量化を進めるにあたり、これらに用いられる磁石の更なる高磁気特性化が要望されている。なかでも磁束密度の高い $R_2Fe_{14}B$ 系の希土類焼結磁石の開発が活発に行われている。一般に $R_2Fe_{14}B$ 系の希土類焼結磁石は、原料を溶解、鑄造、粉碎した磁石原料合金を磁場成形、焼結、時効処理して得られる。

$R_2Fe_{14}B$ 系の希土類焼結磁石の製造にあたり、該磁石原料となる原料合金には、通常、 $R_2Fe_{14}B$ 相(以下2-14-1相と略記することがある)からなるデンドライトと、2-14-1相と比較して希土類金属を多く含有する比較的融点の低い相からなる領域(以下、R-rich領域と略記することがある)とが含まれる。 $R_2Fe_{14}B$ 系の希土類焼結磁石の製造における原料合金の焼結の際、前記R-rich領域は、熔融して液相となり、前記2-14-1相からなる粒子の間を埋めるよう働き、焼結性を向上させ、得られる焼結体の高密度化に寄与する。また凝固後、非磁性のR-rich領域は、強磁性体の2-14-1相からなる粒子を被覆し、2-14-1相を磁氣的に絶縁して保磁力を高める役割を果たす。

このような焼結磁石を得るための原料合金の製造法としては、従来、ストリップキャスティング法等の急冷凝固法により、R-rich領域が微細に分散した組織を有する合金を鑄造する方法が知られている(特許文献1)。

[0003] 特許文献1には、上述のような原料合金はR-rich領域が微細分散されているため、粉碎性がよく、結果として焼結後、2-14-1相からなる粒子がR-rich領域に均一に被覆された状態となり、磁気特性が向上することが記載されている。

特許文献2には、微視的な鑄片結晶組織の解析より、鑄片に存在する微細樹枝状もしくは柱状結晶が、粉碎時の微粉化に伴う磁石粉末の酸化及び焼結磁石の配向

度の低下に影響をもたらすとし、前記微細樹枝状もしくは柱状結晶を低減するため、急冷凝固法における溶湯温度、冷却ロール上での1次冷却速度、冷却ロール剥離後の2次冷却速度を制御する磁石原料合金の製法が提案されている。

特許文献3及び4には、前記原料合金における2-14-1相の容積率を高めること、R-rich領域の間隔を小さくすること、合金組織における結晶粒を大きくすることによって残留磁束密度が大きくなることが記載され、その例として、平均結晶粒径が10～100 μm 、R-rich領域の間隔が3～15 μm である合金が好ましいことが記載されている。そして、このような原料合金の製造法として、急冷凝固法における1次冷却速度、2次冷却速度又は熱処理温度を制御する製法が開示されている。

前記1次冷却速度を速くするとR-rich領域の間隔は小さくなり、前記結晶粒径も小さくなる。逆に1次冷却速度を遅くするとR-rich領域の間隔は大きくなり、前記結晶粒径も大きくなる。一方、2次冷却速度の制御、即ち、凝固後の冷却速度を遅くすると、条件によってはR-rich領域の間隔を大きくすることができる。

しかし、このような1次冷却速度及び2次冷却速度又は熱処理の制御のみでは2-14-1相からなるデンドライトの割合を高くする一方でチル晶の生成を抑制することができず、更には結晶粒径の大きさにも限界が生じ、所望の結晶粒径が得られない。

[0004] ところで、冷却ロールについて、例えば、特許文献5には、ガス抜き手段としてのガス流路を形成した冷却ロールが記載されている。該ガス流路の幅は実施例で20 μm 以下であり、しかも対象とする合金が、非晶質又は微結晶組織を得るものである。該特許文献5には、このような冷却ロールを用いて、R-rich領域と、2-14-1相からなるデンドライトとを含み、該デンドライトの割合が80容量%以上である合金組織を有する合金鋳片が得られることについては示唆されていない。

特許文献6には、Cr表面層に冷却ロールの周方向に伸びる溝を有し、軸を含む任意の断面において、溝同士の距離の平均が100～300 μm であり、溝断面の凸部と凹部が滑らかにつながっており、さらには中心平均粗さが0.07～5 μm であり、溝の深さが1～50 μm である冷却ロールが記載されている。このような溝は、凸部と凹部が滑らかにつながっており、冷却ロールの表面積を増大し、凹部の溝内にも溶湯が

侵入して溶湯との密着性を高める形態を有する。従って、このような冷却ロールを用いてもチル晶の割合が抑制され、デンドライトの間隔、大きさ等が均一な合金組織を有する合金鋳片は得られない。

特許文献7には、冷却ロール面に互いに交差する複数の線状の凹凸が形成され、十点平均粗さが $3\mu\text{m}$ 以上、 $30\mu\text{m}$ 以下である冷却ロールを用いて希土類焼結磁石用合金薄片を製造することが記載されている。このような凹凸は、冷却ロール面側でランダムに生成するR-rich領域が極端に微細な領域(微細R-rich領域)の生成を抑制することができる。しかし、このような冷却ロールを用いてもR-rich領域と、2-14-1相からなるデンドライトとを含み、該デンドライトの割合が80容量%以上であり、該デンドライトの間隔、大きさ等が均一な合金組織を有する合金鋳片は得られない。

特許文献1:特開平5-222488号公報

特許文献2:特開平8-269643号公報

特許文献3:特開平9-170055号公報

特許文献4:特開平10-36949号公報

特許文献5:特開2002-50507号公報

特許文献6:特開平5-269549号公報

特許文献7:特開2004-43921号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、R-rich領域及び2-14-1相からなるデンドライトの間隔、大きさ、配向性、形状等をなるべく均質化でき、チル晶の生成が抑制され、希土類焼結磁石を調製する際の粉砕工程において、均一粒度への粉砕が容易であり、しかも粉砕後の合金粉末を成形、焼結した際に成形体の縮率を制御することが可能な希土類焼結磁石用合金鋳片の製造法を提供することにある。

本発明の別の目的は、前記本発明の製造法により得られる希土類焼結磁石用合金のうち、希土類焼結磁石の製造における合金鋳片の粉砕工程において、均一粒度への粉砕が容易であり、しかも粉砕後の合金粉末を成形、焼結した際に成形体の縮率を制御することが可能な、チル晶の含有割合が小さく、R-rich領域と、2-14-1相

からなるデンドライトとを含む結晶粒の平均粒径が大きい希土類焼結磁石用合金鑄片を提供することにある。

本発明の他の目的は、本発明の前記合金鑄片を用いた磁気特性に優れる $R_2Fe_{14}B$ 系の希土類焼結磁石を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は、合金溶湯における凝固核の生成数の制御と共に凝固核の生成する位置を制御した場合、得られる合金鑄片におけるR-rich領域及び2-14-1相からなるデンドライトの大きさ等の合金組織を均質化することが可能であること、また、冷却ロールの表面における凝固核の生成位置を制御して合金鑄片を製造することにより、上記課題が解決でき、チル晶の生成が抑制された希土類焼結磁石用原料として好適な合金鑄片が得られることを見出し、本発明を完成した。

[0007] 本発明によれば、R-rich領域と、 $R_2Fe_{14}B$ 相からなるデンドライトとを含み、該デンドライトの割合が80容量%以上である合金組織を有する希土類焼結磁石用合金鑄片の製造法であって、イットリウムを含む希土類金属元素からなる群より選択された少なくとも1種からなるR、ボロン及び鉄を含む残部Mからなる組成の合金溶湯を準備する工程(A)と、ロール表面に、 $R_2Fe_{14}B$ 相からなるデンドライト及びチル晶の生成を抑制する線状の凝固核生成抑制部と、前記デンドライトを生成させる凝固核生成部とを各々複数有し、且つ前記凝固核生成抑制部の線幅が $100\mu m$ より大きい領域を有する冷却ロールに、工程(A)で準備した合金溶湯を供給して冷却凝固させる工程(B)とを含む希土類焼結磁石用合金鑄片の製造法が提供される。

また本発明によれば、前記製造法により得られる合金鑄片であって、イットリウムを含む希土類金属元素からなる群より選択された少なくとも1種からなるR、ボロン及び鉄を含む残部Mを含み、R-rich領域と、 $R_2Fe_{14}B$ 相からなるデンドライトとを含み、該デンドライトの割合が80容量%以上、チル晶の割合が1容量%以下である合金組織を含み、且つ合金組織におけるR-rich領域と、 $R_2Fe_{14}B$ 相からなるデンドライトとを含む結晶粒の平均結晶粒径が $40\mu m$ 以上である希土類焼結磁石用合金鑄片が提供される。

更に本発明によれば、前記希土類焼結磁石用合金鑄片を含む原料合金を、粉碎

、成形、焼結、時効処理して得られた希土類焼結磁石が提供される。

発明の効果

- [0008] 本発明の希土類焼結磁石用合金鋳片の製造法では、前記工程(A)及び工程(B)を含み、特に、工程(B)において特定の冷却ロールを用いるので、R-rich領域及び2-14-1相からなるデンドライトの間隔、大きさ、配向性、形状等がなるべく均質化され、該デンドライトを80容量%以上含み、チル晶の割合が抑制された合金組織を含む希土類焼結磁石用原料として好適な合金鋳片を効率良く得ることができる。また、本発明の合金鋳片は、上記均質な合金組織を有するので、希土類焼結磁石の製造における合金鋳片の粉碎工程において、均一粒度への粉碎が容易であり、しかも粉碎後の合金粉末を成形、焼結した際に成形体の縮率を制御することが可能である。従って、該合金鋳片を用いることにより磁石特性に優れた希土類焼結磁石を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]本発明に用いる冷却ロールを回転軸方向に平行でかつ軸を含むように切断した際の断面表層部の一実施形態を示す模式図である。
- [図2]本発明に用いる冷却ロールを回転軸方向に平行でかつ軸を含むように切断した際の断面表層部の他の実施形態を示す模式図である。
- [図3]本発明に用いる冷却ロールを回転軸方向に平行でかつ軸を含むように切断した際の断面表層部の別の実施形態を示す模式図である。
- [図4]本発明に用いる冷却ロールにおける凝固核生成部及び凝固核生成抑制部の表面パターンの一実施形態を示す模式図である。
- [図5]本発明に用いる冷却ロールにおける凝固核生成部及び凝固核生成抑制部の表面パターンの他の実施形態を示す模式図である。
- [図6]本発明に用いる冷却ロールにおける凝固核生成部及び凝固核生成抑制部の表面パターンの別の実施形態を示す模式図である。
- [図7]本発明に用いる冷却ロールにおける凝固核生成部及び凝固核生成抑制部の表面パターンの更に他の実施形態を示す模式図である。
- [図8]実施例2で得られた希土類焼結磁石用合金鋳片の組織を光学顕微鏡により撮

影した合金組織写真である。

[図9]実施例2で得られた希土類焼結磁石用合金鋳片の組織を偏光顕微鏡により撮影した合金組織写真である。

[図10]比較例1で得られた希土類焼結磁石用合金鋳片の組織を光学顕微鏡により撮影した合金組織写真である。

[図11]比較例1で得られた希土類焼結磁石用合金鋳片の組織を偏光顕微鏡により撮影した合金組織写真である。

[図12]参考例3において得られた希土類焼結磁石用合金鋳片の組織を光学顕微鏡により観察した合金組織写真である。

[図13]参考例3において得られた希土類焼結磁石用合金鋳片の組織を偏光顕微鏡により観察した合金組織写真である。

[図14]参考比較例1において得られた希土類焼結磁石用合金鋳片の組織を光学顕微鏡により観察した合金組織写真である。

[図15]参考比較例1において得られた希土類焼結磁石用合金鋳片の組織を偏光顕微鏡により観察した合金組織写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明の希土類焼結磁石用合金鋳片の製造法は、まず、イットリウムを含む希土類金属元素からなる群より選択された少なくとも1種からなるR、ボロン及び鉄を含む残部Mからなる組成の合金溶湯を準備する工程(A)を行なう。

希土類金属元素は、元素番号57から71のランタノイド及び元素番号39のイットリウムを意味する。Rは特に限定されないが、例えば、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、イットリウム、ガドリウム、テルビウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウム又はこれらの2種以上の混合物等が好ましく挙げられる。

特に、Rとして、ガドリウム、テルビウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウム及びイッテルビウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の重希土類元素を含むことが好ましい。これらの重希土類元素は、磁石特性のうち主に保磁力を向上させることができる。中でもテルビウムはもっとも大きな効果を示す。しかし、テルビウムは高価であ

るため、コストと効果を考慮するとディスプロシウムを単体、またはガドリウム、テルビウム、ホルミウム等と共に用いることが好ましい。

- [0011] Rの含有割合は27.0～33.0質量%が好ましい。Rが27.0質量%未満では、焼結体の緻密化に必要な液相量が不足して焼結体密度が低下し、磁気特性が低下する恐れがある。一方、33.0質量%を超えると、焼結体内部のR-rich領域の割合が高くなり、耐食性が低下し、また、必然的に2-14-1相の割合が少なくなるため、残留磁束密度が低下する恐れがある。

本発明の製造法により得られる合金鑄片を単一合金法に用いる場合のRの含有割合は、29.0～33.0質量%が好ましく、2合金法の2-14-1相用合金として用いる場合のRの含有割合は27.0～29.0質量%が好ましい。

Rとして前記重希土類元素を用いる場合の重希土類元素の含有割合は、通常0.2～15質量%、好ましくは1～15質量%、更に好ましくは3～15質量%である。重希土類元素の含有割合が15質量%を超えると高価になり、0.2質量%未満ではその効果が得られ難くなる恐れがある。

- [0012] 前記ボロンの含有割合は、0.94～1.30質量%が好ましい。ボロンが0.94質量%未満では、2-14-1相の割合が減少し、残留磁束密度が低下し、1.30質量%を超えると、B-rich相の割合が増加し、磁気特性及び耐食性が共に低下する恐れがある。

- [0013] 前記残部Mは、鉄を含む。残部M中の鉄の含有割合は、通常50質量%以上、好ましくは60質量%以上である。残部Mは、必要に応じて、鉄以外の遷移金属、珪素及び炭素からなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでいても良く、また、酸素、窒素等の工業生産上における不可避不純分を含んでいても良い。

前記鉄以外の遷移金属は特に限定されないが、例えば、コバルト、アルミニウム、クロム、チタン、バナジウム、ジルコニウム、ハフニウム、マンガン、マグネシウム、銅、錫、タングステン、ニオブ及びガリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく挙げられる。

- [0014] 工程(A)において、前記合金溶湯は、例えば、原料を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、高周波溶融法により溶融する方法等により調製することができる。

[0015] 本発明の製造法では、前記合金溶湯を特定の冷却ロールに供給して冷却凝固させる工程(B)を行なう。

工程(B)に用いる冷却ロールは、ロール表面に、デンドライト及びチル晶の生成を抑制する線状の凝固核生成抑制部と、デンドライトを生成させる凝固核生成部とを各々複数有し、且つ前記凝固核生成抑制部の線幅が $100\mu\text{m}$ より大きい領域を有する。

[0016] 凝固核生成抑制部の線幅は、 $100\mu\text{m}$ より大きい領域を有するようにする必要があり、特に大きい結晶粒を望む場合は $200\mu\text{m}$ より大きい領域、更には $300\mu\text{m}$ より大きい領域を有するようにする。該線幅が $100\mu\text{m}$ より大きい領域を有していない場合は、チル晶の生成抑制作用が低下し、更には、R-rich領域と、2-14-1相からなるデンドライトとを含む結晶粒をある程度大きく成長させることが困難になる。凝固核生成抑制部の線幅の上限は特に規定しないが、3mm程度が適当である。これ以上では冷却ロール面とは反対の合金溶湯面から雰囲気ガスによってランダムに凝固核が生成したり、冷却速度が遅く、偏析を生じたりして、得られる合金の均一性が損なわれる場合がある。尚、凝固核生成抑制部の線幅は、 $100\mu\text{m}$ より大きい領域を有しておれば $100\mu\text{m}$ 以下の領域を有していても良い。該 $100\mu\text{m}$ より大きい領域の面積割合は、溶湯が接触する領域において凝固核生成抑制部全体の80%以上であることが好ましい。

ここで、線状とは特に直線状ということではなく、蛇行する等曲線状であってもよく、一定のパターンを描く線上にある場合を意味する。また、方向の異なる2以上の線により一定のパターンが形成されていてもよい。更に、線状は必ずしも連続的でなくても、例えば、線幅よりも長い線が断続的に線を形成していても良い。

[0017] 一方、凝固核生成部は、凝固核生成抑制部と同様に線状とすることができる。凝固核生成部を線状とした場合の線幅は、前記デンドライトの生成を容易に達成するために $30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、更には $5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。該線幅が $30\mu\text{m}$ を超える場合には凝固核生成部においてチル晶が生成する可能性が高くなる恐れがある。

凝固核生成部は、必ずしも線状である必要は無く、例えば、前記各々の線状の凝固核生成抑制部が交差部を有し、凝固核生成部が、凝固核生成抑制部の各交差部間の領域に、ロール表面全体にドット状となるように形成されていても良い。該ドットの

最短部の長さは、前記デンドライトの生成を容易に達成するために $50\mu\text{m}$ 以下が好ましく、更には $30\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0018] 前記冷却ロールにおいて、凝固核生成抑制部は、凝固核生成部に比較して熱伝導率を低くし、溶湯の凝固核生成がし難い態様とすることができる。例えば、凝固核生成部を純銅で形成した場合、凝固核生成抑制部は、凝固核生成部の純銅より熱伝導率が低く、かつ希土類金属含有合金との反応性が低い材料を使用することができる。好ましくは、熱衝撃に強く、耐摩耗性に優れた材料が使用でき、例えば、鉄、アルミ、チタン、ニッケル、マグネシウム等の純金属又はこれらを含む合金等が使用できる。特に凝固核生成抑制部の材質は、金属又は合金に限定されるものではなく、酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物等のセラミックスであっても前述の条件を満たす限り使用できる。

[0019] 凝固核生成抑制部の熱伝導率を凝固核生成部の熱伝導率より低くする場合には、凝固核生成部の熱伝導率より $20\text{W}/\text{mK}$ 以上低くすることが好ましい。さらに好ましくは $100\text{W}/\text{mK}$ 以上低くすることが好ましい。例えば、純銅の熱伝導率は $401\text{W}/\text{mK}$ であることから、凝固核生成部が純銅で形成される場合、凝固核生成抑制部には、クロム、ニッケル等の熱伝導率 $100\text{W}/\text{mK}$ 以下のものが好ましく使用できる。一方、凝固核生成部としては、銅、鉄($80\text{W}/\text{mK}$)、モリブデン($138\text{W}/\text{mK}$)、タングステン($174\text{W}/\text{mK}$)、ニッケル($91\text{W}/\text{mK}$)の純金属又はこれらを含む合金であることが好ましい。

[0020] 凝固核生成抑制部の熱伝導率を凝固核生成部の熱伝導率より低くする場合の凝固核生成部と凝固核生成抑制部の形成は、例えば次のようにして、凝固核生成部となる材質のロール上に凝固核生成抑制部を形成する方法により行うことができる。

例えば、公知の方法により冷却ロール上の凝固核生成部となる部分をマスキングして、スパッタリング、溶射、めっき等により線状の凝固核生成抑制部を形成する。又は、冷却ロール全体に凝固核生成抑制部を上述の方法等で形成した後、凝固核生成部となる部分を切削等の機械加工、レーザー加工して露出させるか、若しくは凝固核生成抑制部となる部分をマスキングして、化学エッチングにより凝固核生成部を露出させる方法によっても形成することができる。

また、凝固核生成部と凝固核生成抑制部とを平坦に形成する場合には、予め凝固核生成部となる材質のロール上に線状の凝固核生成抑制部となる部分を切削等の機械加工、レーザー加工等で凹部に加工した後、上述の方法で熱伝導率の低い材料により該凹部を被覆して平坦にする方法等により行うことができる。

[0021] 凝固核生成抑制部は、凝固核生成部に比較して熱伝導率を必ずしも低くしなくても、例えば、凝固核生成部を線状又はドット状の突起部等からなる凸部とし、凝固核生成抑制部を該凸部である凝固核生成部間に形成された線状の凹部とすることもできる。

凝固核生成抑制部を線状の凹部とする場合、該凹部は、例えば、冷却ロール表面に突起等の凸部となる部分を残すように切削等により機械加工して形成する方法、レーザー加工により形成する方法、凸部となる部分をマスキングして、化学エッチングして形成する方法等により得ることができる。

凹部の深さは、凹部を凸部と熱伝導率が大きく異なる上述の材料で形成する場合には特に限定されない。一方、同一材料や熱伝導率の差が小さい材料で形成する場合には、凹部の深さは、工程(B)における合金溶湯を凸部に接触させ、凹部の少なくとも低部に接触させない条件とするために、例えば、凸部の頂点を基準に、 $50\ \mu\text{m}$ よりも深く、更には $100\ \mu\text{m}$ 以上深く、特に $200\ \mu\text{m}$ 以上深くすることが好ましい。凹部の深さが $50\ \mu\text{m}$ 以下では、合金溶湯が凹部の低部に接触し、そこから凝固核が生成してチル晶等が生成し、所望の合金組織が得られない恐れがある。

[0022] 以下に図面を参照して凝固核生成部と凝固核生成抑制部の形成例について説明する。

図1は、回転軸方向に平行で、且つ軸を含むようにロールを切断した際の断面を模式的に示す図である。ここで、白い部分が線状の凝固核生成部、黒い部分が線状の凝固核生成抑制部である。この図は模式的に示したものであり、凝固核生成抑制部の線幅は、 $100\ \mu\text{m}$ より大きい領域を有するようにする必要がある。

一方、図1に示すように凝固核生成部が線状の場合の線幅は、前記デンドライトの生成を容易に達成するために $30\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

前記凝固核生成部と前記凝固核生成抑制部がそれぞれ線状の場合は、それぞれ

冷却ロール面を回転方向に1周して同じ点に戻るように形成してもよい。このような凝固核生成部と凝固核生成抑制部のパターンを示す模式図を図4に示す。

凝固核生成部と凝固核生成抑制部は、それぞれ冷却ロール面を回転方向に1周して同じ点に戻らず螺旋状に形成してもよい。このような凝固核生成部と凝固核生成抑制部のパターンを示す模式図を図5に示す。

線状の凝固核生成抑制部及び線状の凝固核生成部は、各々方向の異なる2以上のパターンにより形成されていてもよい。このような凝固核生成部と凝固核生成抑制部のパターンの模式図を図6に示す。

[0023] 以上においては、凝固核生成部と凝固核生成抑制部とがそれぞれ連続した線状の例で示したが、線状は必ずしも連続的でなくても、例えば、線幅よりも長い線が断続的に線状を形成していても良い。また、各パターンは上述のとおり熱伝導率に差がある材料を用いた場合には平坦でも良いが、図2及び図3に示すように、凸部及び凹部としても良い。図2及び図3は、回転軸方向に平行でかつ軸を含むようにロールを切断した際の断面であって、凸部及び凹部を形成した例の模式図である。

[0024] 凝固核生成部は、必ずしも線状である必要は無く、例えば、前記各々の線状の凝固核生成抑制部が交差部を有し、凝固核生成部が、凝固核生成抑制部の各交差部間の領域に、ロール表面全体にドット状となるように形成されていても良い。このようなパターンの模式図を図7に示す。図7において白い部分が凝固核生成部である。

尚、図4～図7において、図面の下方から上方に向かう方向がロールの回転方向である。

また、凝固核生成部と凝固核生成抑制部とは、熱伝導率の差に影響を与えない範囲で、ロール表面全体をめっき等により溶湯に対し耐摩耗性の高い材質や反応性の低い材質等で被覆することもできる。

上述の凝固核生成抑制部及び凝固核生成部は、図示するように実質的に同一パターンとなるように冷却ロール上に配置することが、R-rich領域及び2-14-1相からなるデンドライトの間隔、大きさ、配向性、形状等をより均質化でき、所望の合金組織とすることができる点で好ましいが、必ずしも好ましい例が図示したものには限定されない。

[0025] 工程(B)において、最も容易に採用できる冷却ロールとしては、冷却ロール表面に、冷却ロールの回転方向に形成された複数の線状の凸部と、該凸部間に形成された線状の凹部とを備え、凹部の線幅が $100\mu\text{m}$ より大きく、凹部の深さが、凸部の頂点を基準にして $50\mu\text{m}$ より深く、且つ凸部の頂点における線幅が $30\mu\text{m}$ 以下である希土類合金鋳片製造用冷却ロールが挙げられる。ここで、線状の凸部及び凹部は、ロールの回転方向にらせん状に形成されていても良い。また、凝固核生成部である凸部は必ずしも連続した線状である必要は無く、断続した線が線状に形成されていても良い。

[0026] 工程(B)においては、工程(A)で準備した合金溶湯を上述した冷却ロールに供給して冷却凝固させるが、その際の条件は、通常の希土類焼結磁石用合金鋳片を冷却ロールを用いて製造する条件等を参照し、R-rich領域と、2-14-1相からなるデンドライトとを含み、該デンドライトの割合が80容量%以上となる合金組織が得られるように適宜選択して決定することができる。

例えば、凝固核生成抑制部及び凝固核生成部を熱伝導率に差がある上述のような材料を用いて形成した冷却ロールを用いる場合は、凝固核生成抑制部及び凝固核生成部を上述の凹部及び凸部とする場合も平坦にする場合も、合金溶湯の冷却ロールへの供給量、供給スピード、更には冷却ロールの回転速度等を、合金溶湯が前記凝固核生成抑制部及び凝固核生成部に接触するように制御した条件を適宜選択して決定することができる。

一方、凝固核生成抑制部及び凝固核生成部を形成する材料として、熱伝導率に上述の差を設けない場合は、合金溶湯の冷却ロールへの供給量、供給スピード、更には冷却ロールの回転速度等を制御して、合金溶湯を冷却ロール上の凸部に接触させ、凹部の少なくとも低部に接触させないような条件を適宜選択して決定することができる。この際、凹部の少なくとも低部に合金溶湯を接触させることなく行うために、凹部に不活性ガスを流通させることもできる。

[0027] 更に、工程(B)における冷却凝固は、合金溶湯を前記冷却ロールに接触させる際の雰囲気ガスを、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスとし、ガス圧を制御して、得られる合金鋳片の厚さが通常 $0.05\sim 2\text{mm}$ 、好ましくは $0.2\sim 0.8\text{mm}$ となるように条件設

定して行うことが好ましい。

- [0028] 工程(B)は、単ロール法、双ロール法等のストリップキャスト法により行なうことができる。

工程(B)において冷却速度の制御は、溶湯の温度、供給量、周速度等を制御する公知の方法に準じて行われる。

合金溶湯をロールに供給してロールから合金鑄片が剥離するまでの冷却速度は、通常 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ ℃/秒、好ましくは $4 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ ℃/秒に制御して行うことができる。冷却速度が 1×10^5 ℃/秒より大きくなるとR-rich領域の平均間隔が $1 \mu\text{m}$ より小さくなり、チル晶が多く析出する恐れがある。また、冷却速度が 3×10^2 ℃/秒より小さくなるとR-rich領域の平均間隔が $20 \mu\text{m}$ より大きくなったり、 α -Fe相が多く析出することがあり、場合によっては粗大な α -Fe相が析出する恐れがある。

- [0029] 工程(B)において、合金溶湯を冷却ロールに供給する際には、タンディッシュを介して行うことができる。タンディッシュの配置は、溶湯が単ロールとタンディッシュとの間に十分な合金溶湯プールを形成するように回転軸より上方、単ロールの頂上部より下方の高さで、かつ回転方向に対して回転軸より後方の位置とすることが好ましい。また、タンディッシュはノズル形式でなく、溶湯の上部が開放された形式が好ましい。

- [0030] 合金溶湯の温度は、融点より20℃以上、特に100℃以上高くするのが好ましい。
合金溶湯の注湯法は、該溶湯がなるべく脈動しないように一定速度で、一定量を注湯できる方法が好ましい。例えば、特開平9-212243号公報に開示される注湯装置を用いることが好ましい。

- [0031] 本発明の製造法では、前記工程(B)の後、室温まで冷却する間に、加熱又は一定温度に保持して行う熱処理を行ってもよい。しかし、前記熱処理が高温すぎたり、長時間になるとR-rich領域の平均間隔が大きくなりすぎたり、R-rich領域が偏析することがあり、磁気特性の低下を招くことがある。また、熱処理は、合金鑄片が一旦室温付近に冷却された後、加熱することにより行うこともできる。

- [0032] 本発明の希土類焼結磁石用合金鑄片は、前記本発明の製造法により得られる、R-rich領域と、2-14-1相からなるデンドライトとを含む合金組織を含む合金鑄片の中の、チル晶の割合、並びにR-rich領域と、2-14-1相からなるデンドライトとを含む結晶

粒の平均結晶粒径が特定なものである合金鋳片である。

前記R-rich領域と、2-14-1相からなるデンドライトとを含む合金組織は、光学顕微鏡により容易に観察することができる。例えば、後述する実施例2及び比較例1において得られた希土類焼結磁石用合金鋳片の組織を光学顕微鏡により観察した合金組織写真をそれぞれ図8及び図10に示す。図8及び図10においてR-rich領域は、線状もしくは島状に黒く見える部分である。また、図8及び図10で白く見える部分が2-14-1相からなるデンドライトである。このようにR-rich領域は、2-14-1相からなるデンドライトを取り囲むように存在する。

[0033] 本発明の合金鋳片において、特定の合金組織は、前記2-14-1相からなるデンドライトを、80容量%以上、好ましくは85容量%以上含む。該2-14-1相が80容量%未満では、得られる焼結磁石の残留磁束密度が低下する恐れがある。

2-14-1相の容積率は、合金鋳片の冷却ロールから離脱して移動する方向に垂直な厚みの断面(ロール回転方向に対するC断面)組織におけるEPMAのCompo像を画像解析することにより求められる2-14-1相の面積率とし、10個以上の鋳片について同様にして値を求め、それらの平均値を2-14-1相からなるデンドライトの容積率とした。尚、下記のチル晶に存在する2-14-1相は当該2-14-1相の容積率には含めないこととした。

[0034] 本発明の合金鋳片における合金組織において、チル晶の割合は、1容量%以下、好ましくは0.5容量%以下である。しかしながら、前述の本発明の製造法により得られる合金鋳片におけるチル晶の割合は、本発明の合金鋳片のものに限定されるものではなく、5容量%以下、好ましくは2容量%以下であり、最も好ましくは本発明の合金鋳片と同様なチル晶の割合である。

前記チル晶の割合を5容量%以下、特に1容量%以下とすることで、得られる磁石の残留磁束密度を向上させることができる。また磁石製造工程において、ジェットミル等により3～7 μ m程度に合金鋳片を微粉碎した際に、1～3 μ m程度の著しく小さな微粉の含有割合を低下させることができるので、その後の焼結工程において異常に粒成長することを抑制でき、保磁力を向上させることができる。このような効果は、チル晶の含有割合が低いほど大きくなる。

ここで、チル晶とは、 $1\mu\text{m}$ 以下の微細な等軸結晶粒であって、冷却ロール面近傍で瞬時に多数の凝固核が生成することにより形成される。

前記チル晶の割合は、まず、希土類焼結磁石用合金鋳片の冷却ロールから離脱して移動する方向に垂直な厚みの断面(ロール回転方向に対するC断面)を研磨後、200倍で偏光顕微鏡により観察し、組織写真を撮影する。次いで、該組織写真の断面全体の面積におけるチル晶の面積を測定することにより求めることができる。10個以上の鋳片について同様にして値を求め、それらの平均値をチル晶の容積率とした。このように偏光顕微鏡を用いることにより、チル晶の微細で結晶方向がランダムな様子がはっきりと観察できるため、容易にチル晶の領域を特定することができる。

[0035] 本発明の希土類焼結磁石用合金鋳片において、前記R-rich領域の平均間隔は、好ましくは $1\sim 20\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $3\sim 8\mu\text{m}$ である。このようにR-rich領域の平均間隔を小さくすると、例えば、焼結磁石製造時に合金鋳片を平均粒子径 $3\sim 7\mu\text{m}$ 程度に微粉砕した際、単一の粉末粒子内にR-rich領域を含有する粉末粒子の割合を高くすることができる。このような粉末粒子を用いて焼結磁石を製造すると、焼結時にR-rich領域が均一に分散して液相となり、2-14-1相からなる粒子間に効果的に広がり、得られる焼結磁石の密度が上がり、残留磁束密度が向上する。また、2-14-1相からなる粒子表面がR-rich領域により被覆されることにより、粒子同士の接触が分断されるため、焼結時の異常粒成長が抑制される効果により、保磁力が向上する。

R-rich領域の平均間隔が $20\mu\text{m}$ より大きくなると、例えば、合金鋳片を平均粒子径 $3\sim 7\mu\text{m}$ 程度に微粉砕した際、単一の粉末粒子内にR-rich領域を含有する粉末粒子の割合が低くなる恐れがある。このような粉末粒子を用いて焼結磁石を製造すると、焼結時にR-rich領域が偏析して液相となり、2-14-1相からなる粒子間に十分に広がらず、密度が上がり難く、残留磁束密度が低くなる恐れがある。また密度を上げるため、高温又は長時間の焼結を行うと、2-14-1相からなる粒子が異常に粒成長し、保磁力が十分に得られない恐れがある。一方、R-rich領域の平均間隔が $1\mu\text{m}$ より小さくなると、微粉砕時、著しく微粉化する部分が生じ、酸化されやすく、残留磁束密度が低下する恐れがある。

[0036] 前記R-rich領域の平均間隔は、次の方法により求めることができる。

まず、希土類焼結磁石用合金鋳片の冷却ロールから離脱して移動する方向に垂直な厚みの断面(ロール回転方向に対するC断面)を研磨後、硝酸でエッチングし、200倍で光学顕微鏡により組織写真を撮影する。上述の通りR-rich領域は2-14-1相からなるデンドライトを囲むように存在している。R-rich領域は、通常は線状に存在するが、鋳造過程の熱履歴等によっては島状に存在する場合もある。合金鋳片の厚さ方向の断面中央位置で断面の幅方向に $400\text{ }\mu\text{m}$ に相当する線分を引き、その線分を横切るR-rich領域の点数を数え、断面の幅方向に引いた線分の長さ($400\text{ }\mu\text{m}$)をR-rich領域の点数で割る。20個以上の合金鋳片について同様にして値を求め、それらの平均値をR-rich領域の平均間隔とすることができる。R-rich領域が島状に存在している場合も、それらが明らかに線をなすように連続して存在する場合は、それらの島状のR-rich領域をつなぎ、線状のR-rich領域と同様に考えて測定することができる。

[0037] 本発明の希土類焼結磁石用合金鋳片において、R-rich領域と、2-14-1相からなるデンドライトとを含む偏光顕微鏡により観察しうる結晶粒の平均結晶粒径は、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは前記R-rich領域の平均間隔 r との関係において、 $(6r + 2.74x - 65)\text{ }\mu\text{m}$ より大きいことが好ましい。ここで、 r はR-rich領域の平均間隔、 x は前記Rの質量%を示す。該平均結晶粒径及び前記R-rich領域の平均間隔 r の両者を制御することにより、焼結性、保磁力を損なうことなく、配向性を極限まで高めた焼結磁石を得ることができ好ましい。但し、該平均結晶粒径が $300\text{ }\mu\text{m}$ 以上では、平均間隔 r の条件が満足できなくなる可能性があり、また、粉碎性に問題を生じる粗大な $\alpha\text{-Fe}$ が生成する恐れがある。

尚、本発明の合金鋳片では、前記平均結晶粒径を有する必要があるが、前述の本発明の製造法により得られる合金鋳片は、必ずしも前記平均結晶粒径が $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上である必要は無い。

[0038] 前記偏光顕微鏡により観察しうる結晶粒とは、例えば、後述する実施例2及び比較例1において得られた希土類焼結磁石用合金鋳片の組織を偏光顕微鏡により観察した合金組織写真である図9及び図11において、同じ色調で見える部分である。近接するデンドライトの結晶方位がほぼ同一に揃っている場合、その部分が上述の結

晶粒として観察される。

前記平均結晶粒径は、次の方法で求めることができる。

希土類焼結磁石用合金鋳片の冷却ロールから離脱して移動する方向に垂直な厚みの断面(ロール回転方向に対するC断面)を研磨後、200倍で偏光顕微鏡により組織写真を撮影する。得られた写真より合金鋳片の厚さ方向の断面中央位置で断面の幅方向に1000 μ mに相当する線分を引き、その線分を横切る粒界の点数を数え、断面の幅方向に引いた線分の長さ(1000 μ m)を粒界の点数で割るという方法で、10個以上の合金鋳片について同様にして値を求め、それらの平均値を前記平均結晶粒径とした。

[0039] 本発明の合金鋳片の厚さは、通常0.05～2mm、特に0.2～0.8mmが好ましい。0.05～2mmの範囲外では、2-14-1相からなるデンドライトが所望する割合にならなかったり、製造時の冷却速度が遅くなり所望の合金組織が得られない場合がある。

[0040] 本発明の希土類焼結磁石用合金鋳片は、 α -Fe相を含有しない方が好ましいが、粉碎性に大きな悪影響を及ぼさない範囲で含有していてもよい。通常は、 α -Fe相は合金鋳片の冷却速度の遅い位置に現れる。例えば、単ロールを用いたストリップキャスティング法で合金鋳片を製造する場合、 α -Fe相はフリー面(ロール冷却面でない面)に現れる。 α -Fe相を含有する場合は、 α -Fe相は3 μ m以下の粒径で析出することが好ましく、5容量%以下であることが好ましい。

[0041] 本発明の希土類焼結磁石は、上述の本発明の希土類焼結磁石用合金鋳片を含む原料合金鋳片を、粉碎、成形、焼結、時効処理することにより得ることができる。これらは公知の方法に準じて行なうことができる。

前記粉碎は、例えば、合金鋳片を水素吸蔵放出により粗粉碎した後、ジェットミル等で平均粒度3～7 μ mまで微粉碎する方法等により行うことができる。2合金法で行う場合は、粉碎前に、主相合金である本発明の希土類焼結磁石用合金鋳片と粒界相合金を混合しておくことが好ましい。粒界相合金は、ストリップキャスティング法、モールド法等公知の方法で得られたものが使用できる。

微粉碎した粉末粒子は、単一の粉末粒子内に異なる結晶方位を有する結晶粒の存在が少ない方が、得られる焼結磁石の配向性が高くなり、残留磁束密度が大きく

なる。異なる結晶方位を有する結晶粒が存在する粉末粒子の割合を低くするには、合金鋳片中における結晶粒界の存在割合を低くする必要がある。

[0042] 前記成形は、例えば、前記粉碎粒子に、必要に応じてステアリン酸塩等のバインダーを加え、磁場中でプレス成形する方法等により行うことができる。

前記焼結は、例えば、前記成形体を真空又は不活性ガス雰囲気下、900～1150℃で0.5～5時間加熱する方法等により行うことができる。

前記時効処理は、例えば、真空又は不活性雰囲気下、500～900℃で0.5～5時間加熱する方法等により行うことができる。

[0043] 本発明者は、上述の本発明の希土類焼結磁石用合金鋳片とは異なり、合金組織における偏光顕微鏡により観察しうる結晶粒の大きさの均一性がなく、ランダムなものであっても、該結晶粒の粒径がある程度大きいものを含む合金鋳片も優れた磁石特性が得られることを見出した。

本発明者は、 $R_{2/14}Fe$ 系の希土類焼結磁石用合金鋳片のR-rich領域の間隔を小さくとどめ、かつ合金組織における偏光顕微鏡により観察しうる結晶粒を大きくする方法を検討した。R-rich領域の間隔を小さくするには、1次冷却速度を速くすることは必要十分条件であるため、1次冷却速度を速くしたまま、結晶粒径を大きくする方法を検討した。

一般に、合金のデンドライトは熱流に沿って成長する。例えば、単ロールのストリップキャスト法を採用した場合、デンドライトはロール面からフリー面へほぼ垂直に成長する。しかし、本発明者の実験において、通常のストリップキャスト法よりも合金溶湯における凝固核生成数を減ずる方法を採用した場合に、デンドライトがほぼ垂直に成長する以外に、ある角度をもって成長し、通常のストリップキャスト法により成長する結晶粒よりも大きな結晶粒が得られることが確認された。このような凝固核生成数を減ずる方法を採用することにより、従来のR-rich領域の間隔と結晶粒の大きさとの間にある相関関係を打ち崩すことが可能となり、R-rich領域の間隔が小さく、かつ結晶粒が大きい合金組織を有する合金鋳片を得ることができた。そして、このようなR-rich領域の平均間隔が小さく、かつ平均結晶粒径が大きい従来にない希土類焼結磁石用合金鋳片を用いて作製した磁石が、残留磁束密度及び保磁力が

向上することを見出した。

- [0044] このような希土類焼結磁石用合金鋳片(以下、参考合金鋳片という)は、イットリウムを含む希土類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種からなるR27. 0～33. 0質量%、ボロン0. 94～1. 30質量%、及び鉄を含む残部Mからなる組成と、R-rich領域と、2-14-1相からなるデンドライトとを含む合金組織とを有し、該R-rich領域の平均間隔 r が $1\sim 10\mu\text{m}$ 、前記合金組織におけるR-rich領域と、2-14-1相からなるデンドライトとを含む結晶粒の平均結晶粒径が $(6r+2. 74x-65)\mu\text{m}$ より大きく(r はR-rich領域の平均間隔、 x は前記Rの質量%を示す)、且つ $40\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする。

- [0045] 以下に上記参考合金鋳片を詳細に説明する。

前記参考合金鋳片は、本発明の合金鋳片と同様な組成を有し、その例は上述のとおりである。

参考合金鋳片は、R-rich領域と、2-14-1相からなるデンドライトとを含む合金組織を有する。

後述する参考例3及び参考比較例1において得られた希土類焼結磁石用合金鋳片の組織を光学顕微鏡により観察した合金組織写真をそれぞれ図12及び図14に、偏光顕微鏡により観察した合金組織写真をそれぞれ図13及び図15に示す。図12及び図14においてR-rich領域は、線状もしくは島状に黒く見える部分である。また、図13及び図15で白く見える部分が2-14-1相からなるデンドライトである。このようにR-rich領域は、2-14-1相からなるデンドライトを取り込むように存在する。図13及び図15において結晶粒は、同じ色調で見える部分である。近接するデンドライトの結晶方位がほぼ同一に揃っている場合、その部分が上述の結晶粒として観察される。各図中のスケールの最小目盛は共に $10\mu\text{m}$ である。

- [0046] R-rich領域の平均間隔 r は $1\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\sim 6\mu\text{m}$ である。このようにR-rich領域の平均間隔を小さくすると、例えば、焼結磁石製造時に合金鋳片を平均粒子径 $3\sim 7\mu\text{m}$ 程度に微粉碎した際、単一の粉末粒子内にR-rich領域を含有する粉末粒子の割合を高くすることができる。このような粉末粒子を用いて焼結磁石を製造すると、焼結時にR-rich領域が均一に分散して液相となり、2-14-1相からなる粒子

間に効果的に広がり、得られる焼結磁石の密度が上がり、残留磁束密度が向上する。また、2-14-1相からなる粒子表面がR-rich領域により被覆されることにより、粒子同士の接触が分断されるため、焼結時の異常粒成長が抑制される効果により、保磁力が向上する。R-rich領域の平均間隔が $10\text{ }\mu\text{ m}$ より大きくなると、例えば、合金鋳片を平均粒子径 $3\sim 7\text{ }\mu\text{ m}$ 程度に微粉砕した際、単一の粉末粒子内にR-rich領域を含有する粉末粒子の割合が低くなる。このような粉末粒子を用いて焼結磁石を製造すると、焼結時にR-rich領域が偏析して液相となり、2-14-1相からなる粒子間に十分に広がらず、密度が上がりにくい。その結果、残留磁束密度が低くなる。また密度を上げるため、高温又は長時間の焼結を行うと、2-14-1相からなる粒子が異常に粒成長し、保磁力が十分に得られない。またR-rich領域の平均間隔が $1\text{ }\mu\text{ m}$ より小さくなると、微粉砕時、著しく微粉化する部分が生じ、酸化されやすく、残留磁束密度が低下する。

前記R-rich領域の平均間隔 r は、上述した方法と同様に求めることができる。

[0047] 参考合金鋳片は、焼結磁石とする際に、通常、 $3\sim 7\text{ }\mu\text{ m}$ 程度の粒子径に微粉砕されて用いられるが、微粉砕した粉末粒子は、単一の粉末粒子内に異なる結晶方位を有する結晶粒の存在が少ないほうが、得られる焼結磁石の配向性が高くなり、残留磁束密度が大きくなる。異なる結晶方位を有する結晶粒が存在する粉末粒子の割合を低くするには、合金鋳片中における結晶粒界の存在割合を低くする必要がある。

従って、前記合金組織における結晶粒は、大きい方が好ましく、通常、該結晶粒の平均結晶粒径は $50\text{ }\mu\text{ m}$ 以上、特に $70\text{ }\mu\text{ m}$ 以上、更には $90\text{ }\mu\text{ m}$ 以上が好ましい。該平均結晶粒径が $300\text{ }\mu\text{ m}$ 以上では、平均間隔 r の条件が充足できなくなる可能性があり、また、粉碎性に問題を生じる粗大な $\alpha\text{-Fe}$ が生成する場合がある。

参考合金鋳片においては、前記合金組織における平均結晶粒径が、前記R-rich領域の平均間隔 r との関係において、 $(6r+2.74x-65)\text{ }\mu\text{ m}$ より大きく、且つ $40\text{ }\mu\text{ m}$ 以上であることが必要である。該平均結晶粒径及び前記R-rich領域の平均間隔 r の両者を制御することにより、焼結性、保磁力を損なうことなく、配向性を極限まで高めた焼結磁石を得ることができ、該平均結晶粒径が $(6r+2.74x-65)\text{ }\mu\text{ m}$ 以下、あるいは $40\text{ }\mu\text{ m}$ 未満の場合には、上記所望の効果が得られない。

参照合金組織における平均結晶粒径は、上述した方法と同様に求めることができ

る。

- [0048] 参考合金鋳片において、前記2-14-1相は、通常80容量%以上、更には85容量%以上、特に90容量%以上が好ましい。該2-14-1相が80容量%未満では、R-rich領域の容積割合が多くなり残留磁束密度が低下するので好ましくない。

2-14-1相の容積率は、上述と同様な方法で求めることができる。

- [0049] 参考合金鋳片は、 α -Fe相を含有しない方が好ましいが、粉碎性に大きな悪影響を及ぼさない範囲で含有していてもよい。通常は、 α -Fe相は合金鋳片の冷却速度の遅い位置に現れる。例えば、単ロールを用いたストリップキャスティング法で合金鋳片を製造する場合、 α -Fe相はフリー面(ロール冷却面でない面)に現れる。 α -Fe相を含有する場合は、 $3\mu\text{m}$ 以下の粒径で析出することが好ましく、5容量%未満であることが好ましい。

- [0050] 参考合金鋳片の厚さは、通常0.1~1.0mm、特に0.2~0.5mmが好ましい。0.1~1.0mmの範囲外では、参考合金鋳片を製造することが困難であるので好ましくない。

- [0051] 参考合金鋳片を製造するには、例えば、前記組成範囲に調整したR、ボロン及び残部Mからなる合金溶湯を、タンディッシュを介するストリップキャスティング法により冷却ロール上で冷却凝固させる方法において、合金溶湯の凝固核生成数と冷却速度とを制御して行う方法等により得ることができる。

前記合金溶湯は、例えば、原料を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、高周波溶融法により溶融する方法等により行うことができる。前記冷却ロールとしては、単ロール、双ロール等が用いられる。

前記冷却速度の制御は、溶湯の温度、供給量、ロールの熱伝導度、抜熱能力、周速度等を制御する公知の方法に準じて行われる。

合金溶湯をロールに供給してロールから合金鋳片が剥離するまでの冷却速度は、通常 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{秒}$ 、好ましくは $4 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{秒}$ に制御して行うことができる。冷却速度が $1 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{秒}$ より大きくなるとR-rich領域の平均間隔が $1\mu\text{m}$ より小さくなり、チル晶が多く析出するので好ましくない。また、冷却速度が $3 \times 10^2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{秒}$ より小さくなるとR-rich領域の平均間隔が $10\mu\text{m}$ より大きくなり、 α -Fe相が

多く析出し、場合によっては粗大な α -Fe相が析出するので好ましくない。

- [0052] 前記凝固核生成数の制御は、例えば、通常のストリップキャスティング法における溶湯からの凝固核が生成する要因をなるべく排除し、凝固核生成数がより減少する条件を設定して行うことができる。具体的には、タンディッシュの配置、形状、材質、ロールの材質、表面性状、表面形状、合金溶湯の温度、注湯方法、合金溶解時に発生する希土類酸化物の除去等を制御することにより適宜実施することができる。

タンディッシュの配置は、溶湯が単ロールとタンディッシュとの間に十分な合金溶湯プールを形成するように回転軸より上方、単ロールの頂上部より下方の高さで、かつ回転方向に対して回転軸より後方の位置とすることが好ましい。このようにして合金溶湯プールを形成すると、凝固核生成数が安定する。また、タンディッシュはノズル形式でなく、溶湯の上部が開放された形式が好ましい。溶湯の流速を制御又は整流等のために堰を配置することができるが必要以上に配置すると凝固核生成数を増やしてしまう場合がある。

- [0053] タンディッシュとしては、特開平9-155513号公報に開示されるタンディッシュ等を用いることができる。また、タンディッシュ上での凝固核生成数を低減するため、タンディッシュは外部からヒーターで予熱するか、もしくはタンディッシュ内にヒーターを内蔵して予熱しておくことが好ましい。タンディッシュは500℃以上に予熱しておくことが好ましい。

タンディッシュの材質は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、マグネシア、イットリア、ムライト、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミニウム、硼化チタン、サイアロン、チタン酸アルミニウム等のセラミックス、その他黒鉛等を含有する耐火物が好ましく使用される。また、タングステン、レニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化ハフニウム、炭化タングステン等の耐熱性の高い被覆を形成することも好ましく行われる。

- [0054] ロールの材質は、従来よりストリップキャスティング法に用いられてきた純銅又は銅合金より、熱伝導率の低いものが好ましく使用される。例えば、鉄、アルミ、チタン、ニッケル、マグネシウム等の純金属又はそれらを含有する合金である。また、銅合金等の表面に熱伝導率の低い材質からなる被覆層、例えば前述の金属又は合金からなる層やタンディッシュの材質、被覆として例示した金属、酸化物、窒化物、炭化物等

のセラミックス層を形成することもできる。これらの被覆層の形成は、めっき、溶射等の手段で行われる。これらの被覆層を点状又は線状等に形成することにより、被覆層又は被覆されないロール面を核生成の起点とすることができる。従来のように単に銅合金等を用いると溶湯とロール表面との接触面で大量の凝固核生成を起こし、結果として平均結晶粒径を $(6r + 2.74x - 65) \mu\text{m}$ より大きく、且つ $40 \mu\text{m}$ 以上にすることが困難となる。

ロール表面の粗さは、算術平均粗さ(Ra)で $3 \mu\text{m}$ 未満が好ましく、さらに好ましくは $2 \mu\text{m}$ 未満とする。該算術平均粗さ(Ra)は、株式会社ミツトヨ社製のSURFTEST SV-400を用い、1測定区間8mm、計3区間測定できる。

このようにすると凝固核生成の起点となる凸部が少ないため、核生成数を少なくすることができる。

この方法とは逆に表面に略一定間隔に凝固核生成の起点となる凸部を形成しても良い。

凸部は、例えば、旋盤等の機械加工や、レーザーを用いるディンプル加工によりロール表面に形成することができる。このようにすると、凹部は雰囲気ガスを貯留し、凸部を起点として凝固核を生成させ、凝固核生成数は一定で、略等間隔に生成させることができる。また、ロール内部の水冷構造を工夫することにより、ロール表面に冷点を分布させ、凝固核生成の起点とすることもできる。

[0055] 合金溶湯の温度は、融点より 20°C 以上、特に 100°C 以上高くすることで合金溶湯中の凝固核生成数を少なくすることができる。

合金溶湯の注湯法は、該溶湯がなるべく脈動しないように一定速度で、一定量を注湯できる方法が好ましい。

合金溶解時に発生する希土類酸化物の除去を行うことも凝固核生成数の制御に有効である。希土類金属は反応性が高いため、原料中に含有される酸素、又は雰囲気中の酸素と反応し、酸化物を生成する。生成した希土類の酸化物は凝固核生成の起点となる。具体的には、溶解炉中で合金が完全に溶解した状態で、しばらく静置して希土類の酸化物をスラグとして浮上させた後、除去する方法が好ましい。

[0056] 従来から知られたモールド法により合金鋳片を製造すると、前記平均結晶粒径を1

50～200 μm 程度に成長させることができるが、その際のR-rich領域の平均間隔 r は20 μm 程度になり、1～10 μm にすることはできていない。しかも、モールド法の場合は、粗大な $\alpha\text{-Fe}$ の発生が避けられないという別の問題もある。

[0057] 参考合金鋳片を製造するに際しては、前記ロール冷却工程後、室温まで冷却する間に、加熱又は一定温度に保持して行う熱処理を行ってもよい。しかし、前記熱処理が高温すぎたり、長時間になるとR-rich領域の平均間隔 r が大きくなりすぎたり、R-rich領域が偏析することがあり、磁気特性の低下を招くことがある。また、熱処理は、合金鋳片が一旦室温付近に冷却された後、加熱することにより行うこともできる。

[0058] 参考合金鋳片を用いて希土類焼結磁石を製造するには、参考合金鋳片を含む原料合金鋳片を、粉碎、成形、焼結、時効処理することにより得ることができる。これらは公知の方法に準じて行なうことができる。

粉碎、成形、焼結、時効処理は、上述と同様な方法により行うことができる。

[0059] 参考例1

合金組成が、ネオジム31.5質量%、ボロン1.04質量%、及び残部鉄になるように、ネオジムメタル、フェロボロン及び鉄を配合し、アルゴンガス雰囲気中、高周波溶解炉で溶解した。合金が完全に溶解した状態で、しばらく静置することによりネオジムの酸化物をスラグとして浮上させた後、スラグを除去した。

次いで、得られた温度1500℃の合金溶湯をストリップキャスティング法により単ロールに供給し、表1に示す周速で冷却して厚さ0.2mmの合金鋳片を作製した。この際、耐火物セラムックス製のタンディッシュを用いた。一方、鉄製のロールは、 R_a を1 μm に調整したものを使用した。

得られた合金鋳片の平均結晶粒径、R-rich領域の平均間隔 r 及びチル晶と微細組織の合計容積割合を計測した。結果を表1に示す。

次に、得られた合金鋳片に水素を吸蔵、放出させて粗粉碎し、その後ジェットミルで微粉碎し、平均粒子径約5 μm の粉末粒子を得た。この粉末粒子を15kOeの磁場中にて2.5ton/cm²の圧力で成形した。得られた成形体を真空中1050℃で2時間焼結した後、時効処理を570℃で1時間行なった。得られた焼結磁石の磁気特性(残留磁束密度、保磁力、最大エネルギー積)を表1に示す。

[0060] 参考例2及び3

合金鋳片の厚さを0.3mm、0.4mmとするように行った以外は参考例1と同様にして合金鋳片、焼結磁石を作製し、各測定を行なった。結果を表1に示す。また、参考例3で得られた合金鋳片の冷却ロールから離脱して移動する方向に垂直な厚みの断面(ロール回転方向に対するC断面)を光学顕微鏡及び偏光顕微鏡により観察した合金組織写真をそれぞれ図12及び図13に示す。

[0061] 参考比較例1及び2

合金を溶解した後、静置、スラグの除去及びタンディッシュの予熱を行わず、Raが7 μm の銅製のロールを使用し、合金鋳片の厚さを0.2mm、0.7mmとするように行った以外は参考例1と同様にして合金鋳片、焼結磁石を作製し、各測定を行なった。結果を表1に示す。また、得られた参考比較例1の合金鋳片の冷却ロールから離脱して移動する方向に垂直な厚みの断面(ロール回転方向に対するC断面)を光学顕微鏡及び偏光顕微鏡により観察した合金組織写真をそれぞれ図14及び図15に示す。

[0062] 参考比較例3

参考例1で調製した合金溶湯を、ブックモールドに注湯し、10mm厚の板状インゴットを調製した。得られた合金の組織観察を行ったところ、鋳型接触面より粗大な α -Feの析出が見られた。 α -Feは磁気特性に劣悪な影響を及ぼすと考えられるので、この合金を使用した磁石の作製は行わなかった。得られた合金について参考例1と同様な測定を行った。結果を表1に示す。

[0063] [表1]

	周速 (m/s)	平均結晶 粒径(μ m)	平均間隔 r (μ m)	厚さ (mm)	残留磁束 密度(kG)	保磁力 (kOe)	最大磁気積 BHmax(MGOe)
参考例 1	1.0	55	4.2	0.2	13.0	8.8	40.5
参考例 2	0.5	72	4.9	0.3	13.2	8.6	42.4
参考例 3	0.3	91	5.8	0.4	13.5	8.3	44.3
参考比較例 1	1.0	29	3.6	0.2	12.6	8.9	36.5
参考比較例 2	0.3	38	6.7	0.7	12.9	8.1	39.1
参考比較例 3	—	197	32	10	—	—	—

実施例

[0064] 以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

実施例1

合金組成が、ネオジム31.5質量%、ボロン1.0質量%及び残部鉄になるように、ネオジムメタル、フェロボロン及び鉄を配合し、アルゴンガス雰囲気中、高周波溶解炉で溶解した。

次いで、得られた温度1500℃の合金溶湯をストリップキャスト法によりタンデムイッシュを介して単ロールに供給し、周速0.8m/secで冷却凝固して、厚さ0.3～0

．4mmの合金鋳片を作製した。冷却ロール表面には、図2に示すような断面形状を有する突起部である凝固核生成部と凹部である凝固核生成抑制部が、ロールの回転方向に均一に連続的に線状に形成した、図4に示す表面パターンを有する純銅製の冷却ロールを使用した。断面の山形頂上部が線状の凝固核生成部となり、谷部には雰囲気アルゴンガスが内包され線状の凝固核生成抑制部となる。頂上部の間隔、即ち、凹部の線幅は $105\text{ }\mu\text{m}$ である。凹部の突起部頂上を基準とした深さは $200\text{ }\mu\text{m}$ である。また、凝固核生成部の山形頂上部の線幅は $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

次に、得られた合金鋳片に水素を吸蔵、放出させて粗粉碎し、その後ジェットミルで微粉碎し、平均粒子径約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の粉末粒子を得た。この粉末粒子を 15kOe の磁場中にて $2.5\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で成形した。得られた成形体を真空中 1050°C で2時間焼結した後、時効処理を 570°C で1時間行なった。

得られた合金鋳片のR-rich領域の平均間隔、平均結晶粒径、2-14-1相からなるデンドライトの容積割合、チル晶の容積割合、得られた焼結磁石の残留磁束密度、保磁力、最大エネルギー積、使用した冷却ロールの特徴、凝固核生成抑制部の幅を表2に示す。得られた合金鋳片の冷却ロールから離脱して移動する方向に垂直な厚みの断面(ロール回転方向に対するC断面)を研磨後、光学顕微鏡及び偏光顕微鏡により組織観察した合金組織写真をそれぞれ図8及び図9に示す。

[0065] 実施例2～4

冷却ロールを表2に示す冷却ロールに変更した以外は実施例1と同様にして合金鋳片、焼結磁石を作製し、各測定を行なった。結果を表2に示す。

[0066] 実施例5

冷却ロール表面の形状は実施例1と同様であるが、凝固核生成部が純銅製で、凝固核生成抑制部を、炭化タングステンとニッケルの複合材($67\text{W}/\text{mK}$)を溶射することで形成した冷却ロールを使用した以外は、実施例1と同様にして合金鋳片、焼結磁石を作製し、各測定を行なった。その結果を表2に示す。

[0067] 実施例6

純銅の冷却ロールに回転方向に対し 45° の角度をなす連続した線状の突起部である凝固核生成部と、線状の凹部である凝固核生成抑制部をバイトにより溝を彫るこ

とにより形成した。突起部の間隔は $300\ \mu\text{m}$ 、凹部の突起部頂上を基準とした深さは $150\ \mu\text{m}$ であった。

次いで、上述の溝と同様な間隔、深さで、回転方向に対して -45° の角度(上述の溝と直行する方向)で溝を形成した。その結果、図7に示す凝固核生成部と凝固核生成抑制部の表面パターンを有する冷却ロールを作製した。この際、凝固核生成部のドットの最短部長さは、 $30\ \mu\text{m}$ であった。冷却ロールをこの冷却ロールに変更した以外は、実施例1と同様に合金鋳片、焼結磁石を調製し、各測定を行なった。結果を表2に示す。

[0068] 比較例1

冷却ロール表面を#150の研磨紙により、研磨した純銅製の冷却ロールを使用した以外は実施例1と同様にして合金鋳片、焼結磁石を作製し、各測定を行なった。結果を表2に示す。冷却ロールの十点平均粗さは $8.6\ \mu\text{m}$ であった。また、得られた合金鋳片の冷却ロールから離脱して移動する方向に垂直な厚みの断面(ロール回転方向に対するC断面)を光学顕微鏡及び偏光顕微鏡により観察した合金組織写真をそれぞれ図10、図11に示す。

[0069] 比較例2及び3

冷却ロールを表2に示す冷却ロールに変更した以外は実施例1と同様にして合金鋳片、焼結磁石を作製し、各測定を行なった。結果を表2に示す。

[0070] [表2]

	冷却部の材料	抑制部底面の状態	抑制部の線幅(μm)	抑制部の深さ(μm)	生成部の線幅(μm)	ドットライクの割合(容積%)	チル晶の割合(容積%)	R-rich 相平均間隔(μm)	平均結晶粒径(μm)	残留磁束密度(kG)	保磁力(kOe)	最大エネルギー積BHmax(MGOe)
実施例 1	銅	アモルファス	105	200	≤5	91.9	1.04	4.88	42.2	13.18	9.52	41.88
実施例 2	銅	アモルファス	120	200	≤5	92.6	0.86	5.02	51.3	13.22	9.52	41.95
実施例 3	銅	アモルファス	250	200	≤5	95.0	0.00	6.23	73.3	13.26	9.51	42.00
実施例 4	銅	アモルファス	500	200	≤5	95.0	0.00	7.78	91.3	13.32	9.50	42.23
実施例 5	銅	WC 複合材	500	200	20	96.0	0.00	6.31	88.0	13.29	9.51	42.13
実施例 6	銅	アモルファス	300	150	30	96.0	0.00	8.82	89.5	13.28	9.48	42.10
比較例 1	銅	なし	—	—	—	86.5	1.75	3.98	23.6	13.12	9.52	40.35
比較例 2	銅	アモルファス	500	20	≤5	87.8	1.45	4.05	25.2	13.08	9.52	40.28
比較例 3	銅	アモルファス	20	200	≤5	90.8	1.20	4.12	32.2	13.10	9.50	40.30

抑制部：凝固核生成抑制部

WC：炭化タングステン

実施例 6 の生成部の線幅は、ドットの最短路長さである。

請求の範囲

- [1] R-rich領域と、 $R_2Fe_{14}B$ 相からなるデンドライトとを含み、該デンドライトの割合が80容量%以上である合金組織を有する希土類焼結磁石用合金鑄片の製造法であって、
- 、
- イットリウムを含む希土類金属元素からなる群より選択された少なくとも1種からなるR、ボロン及び鉄を含む残部Mからなる組成の合金溶湯を準備する工程(A)と、
- ロール表面に、 $R_2Fe_{14}B$ 相からなるデンドライト及びチル晶の生成を抑制する線状の凝固核生成抑制部と、前記デンドライトを生成させる凝固核生成部とを各々複数有し、且つ前記凝固核生成抑制部の線幅が $100\mu m$ より大きい領域を有する冷却ロールに、工程(A)で準備した合金溶湯を供給して冷却凝固させる工程(B)とを含む希土類焼結磁石用合金鑄片の製造法。
- [2] 前記凝固核生成部が線状であり、且つ該線幅が $30\mu m$ 以下である請求項1の製造法。
- [3] 前記各々の線状の凝固核生成抑制部が交差部を有し、前記凝固核生成部が、前記凝固核生成抑制部の各交差部間の領域に、ロール表面全体にドット状となるように形成されており、該ドットの最短部の長さが $50\mu m$ 以下である請求項1の製造法。
- [4] 前記凝固核生成部が、銅、鉄、モリブデン、タングステン、ニッケルの純金属又はこれらを含む合金により形成されている請求項1の製造法。
- [5] 前記凝固核生成抑制部が、前記凝固核生成部の熱伝導係数よりも $20W/mK$ 以上低い材料により形成されている請求項1の製造法。
- [6] 前記凝固核生成部が線状又はドット状の凸部であり、前記凝固核生成抑制部が前記凸部である凝固核生成部間に形成された線状の凹部であり、且つ前記凹部の深さが、前記凸部の頂点を基準にして $50\mu m$ より深い請求項1の製造法。
- [7] 工程(B)において、合金溶湯を前記凸部に接触させ、前記凹部の少なくとも底部に接触させないで冷却凝固させる請求項6の製造法。
- [8] 工程(B)において、不活性ガス雰囲気下、得られる合金鑄片の厚さが $0.05\sim 2mm$ となるように冷却凝固させる請求項7の製造法。
- [9] 請求項1の製造法により得られる合金鑄片であって、イットリウムを含む希土類金属

元素からなる群より選択された少なくとも1種からなるR、ボロン及び鉄を含む残部Mを含み、R-rich領域と、 $R_2Fe_{14}B$ 相からなるデンドライトとを含み、該デンドライトの割合が80容量%以上、チル晶の割合が1容量%以下である合金組織を含み、且つ合金組織におけるR-rich領域と、 $R_2Fe_{14}B$ 相からなるデンドライトとを含む結晶粒の平均結晶粒径が $40\mu m$ 以上である希土類焼結磁石用合金鋳片。

- [10] 前記R-rich領域の平均間隔が $1\sim 20\mu m$ である請求項9の希土類焼結磁石用合金鋳片。
- [11] 前記R-rich領域の平均間隔 r が $1\sim 10\mu m$ 、前記合金組織におけるR-rich領域と、 $R_2Fe_{14}B$ 相からなるデンドライトとを含む結晶粒の平均結晶粒径が、 $(6r + 2.74x - 65)\mu m$ より大きい(r はR-rich領域の平均間隔、 x は前記Rの質量%を示す)請求項9の希土類焼結磁石用合金鋳片。
- [12] 前記合金組織中の $\alpha-Fe$ 相の含有割合が5容量%以下である請求項9の希土類焼結磁石用合金鋳片。
- [13] 請求項9の希土類焼結磁石用合金鋳片を含む原料合金鋳片を、粉碎、成形、焼結、時効処理して得られた希土類焼結磁石。

[図1]



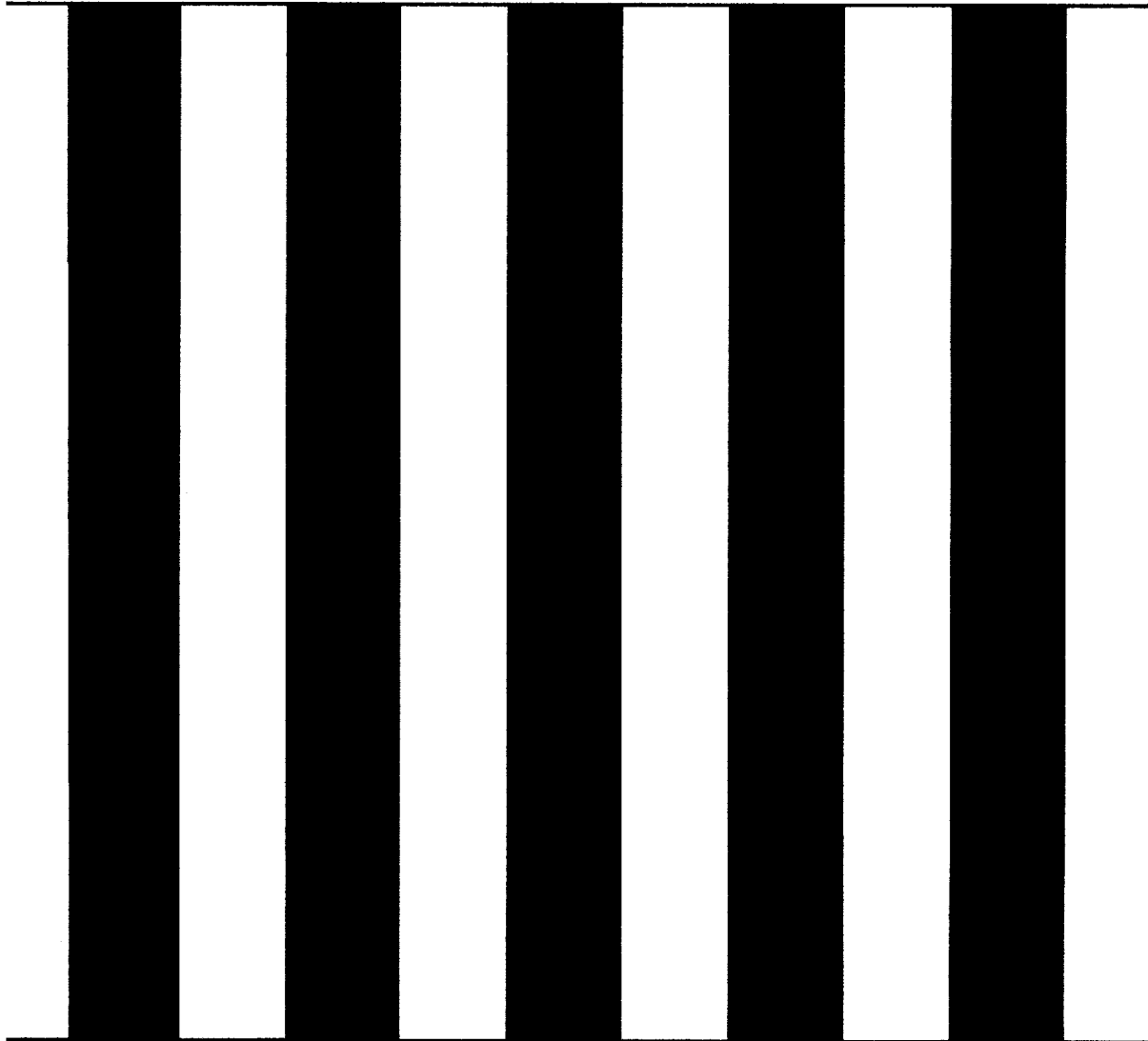
[図2]



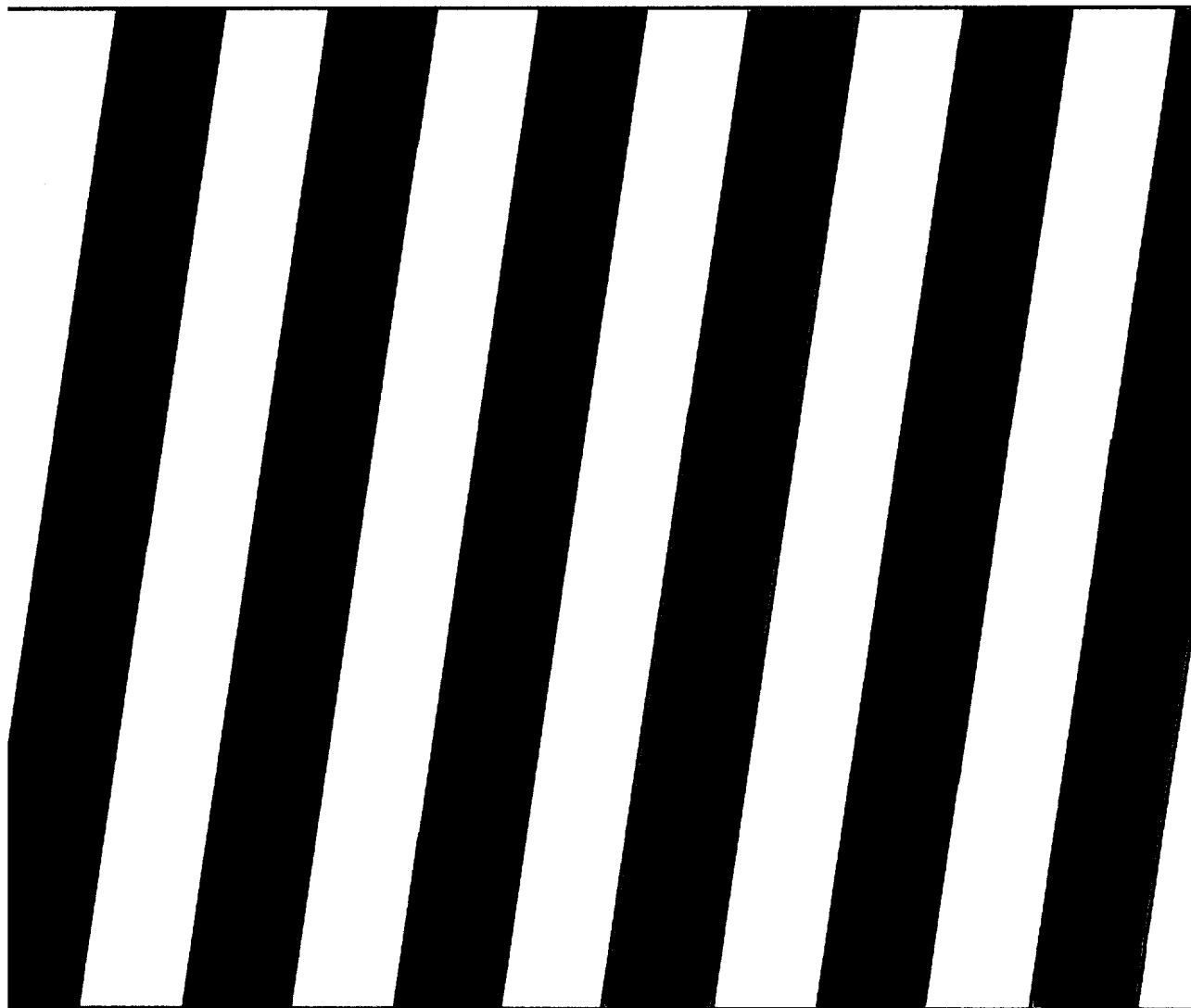
[図3]



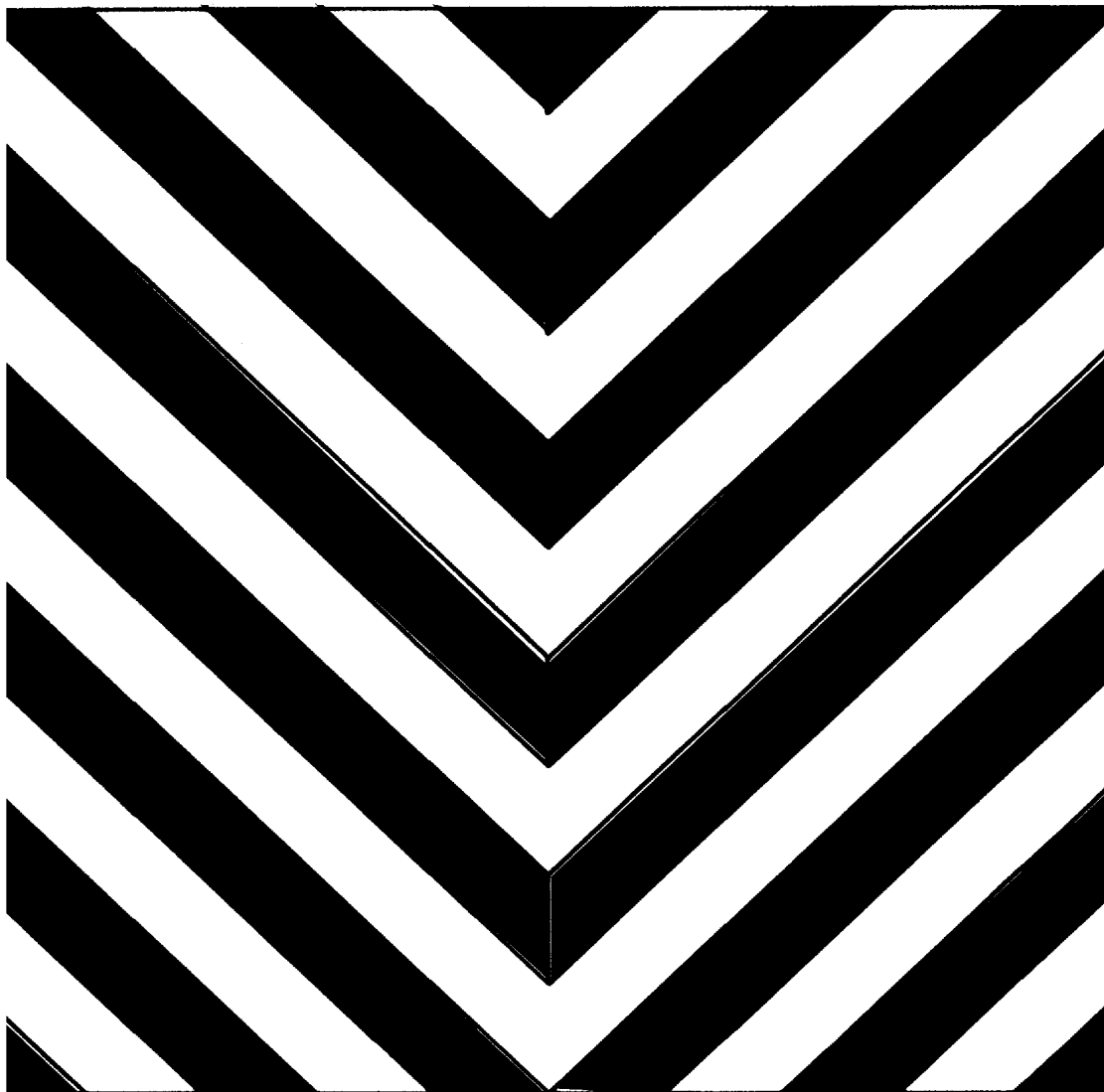
[図4]



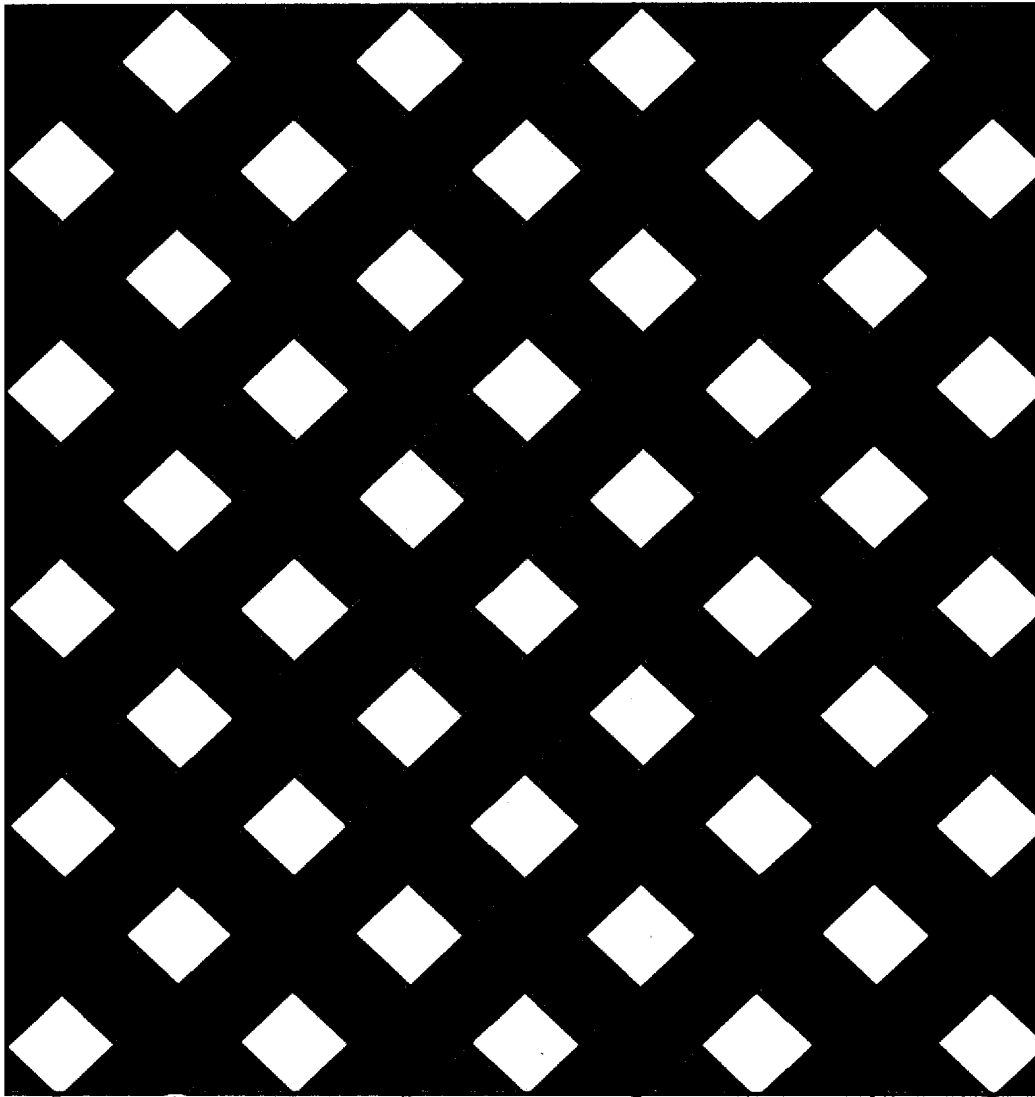
[図5]



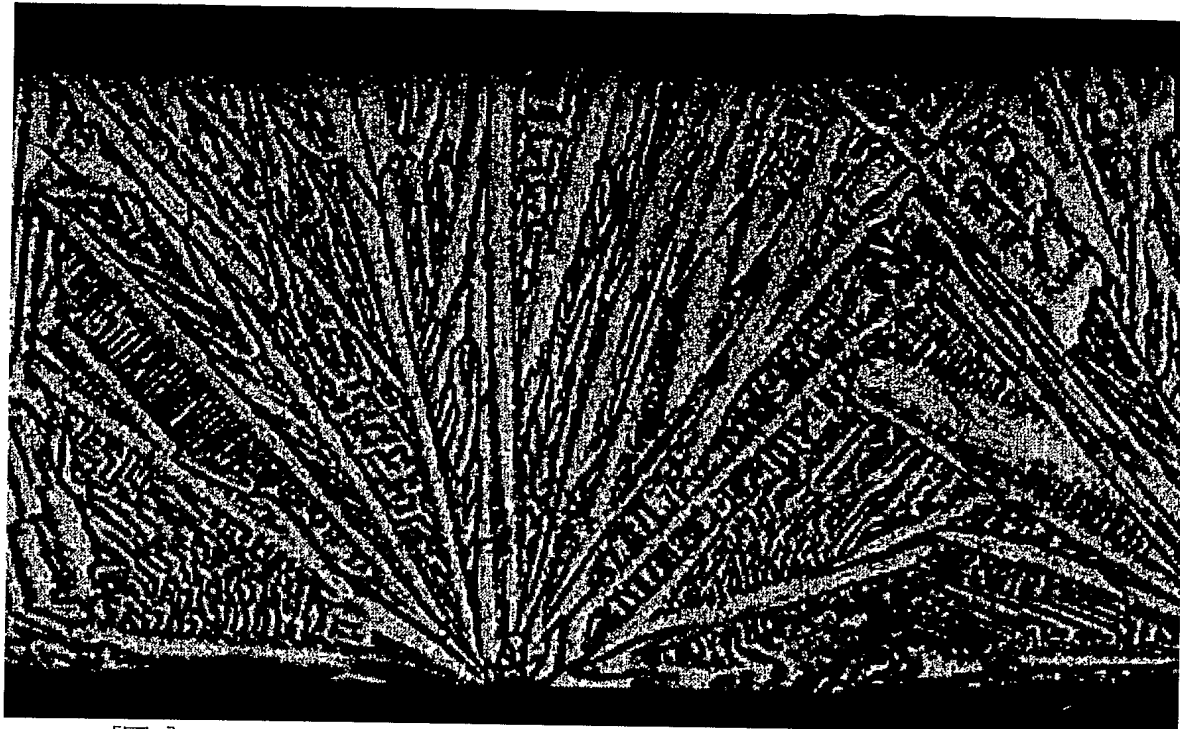
[図6]



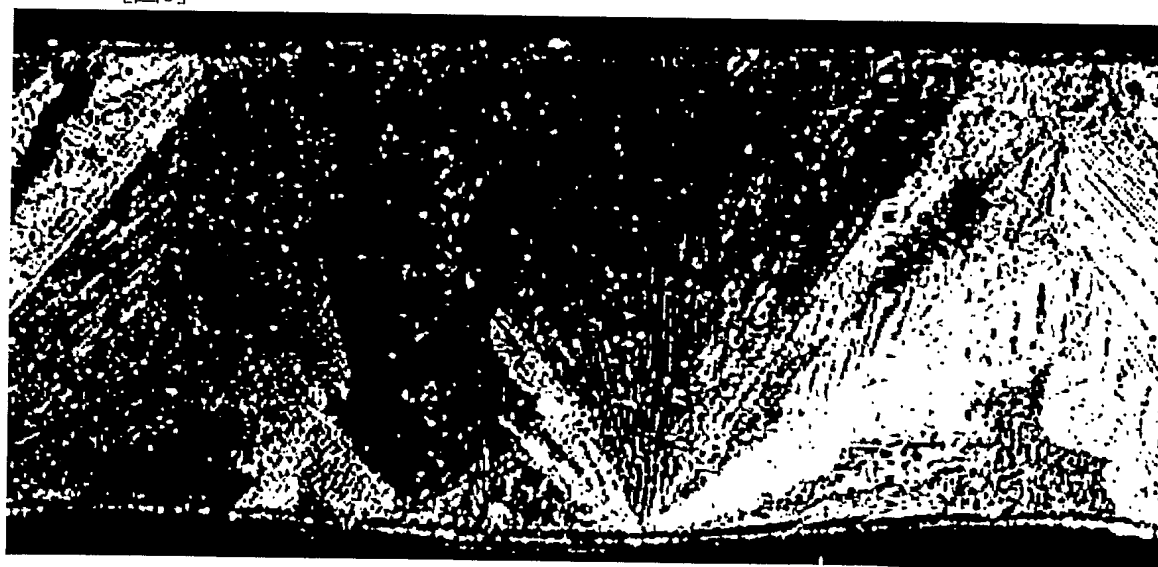
[図7]



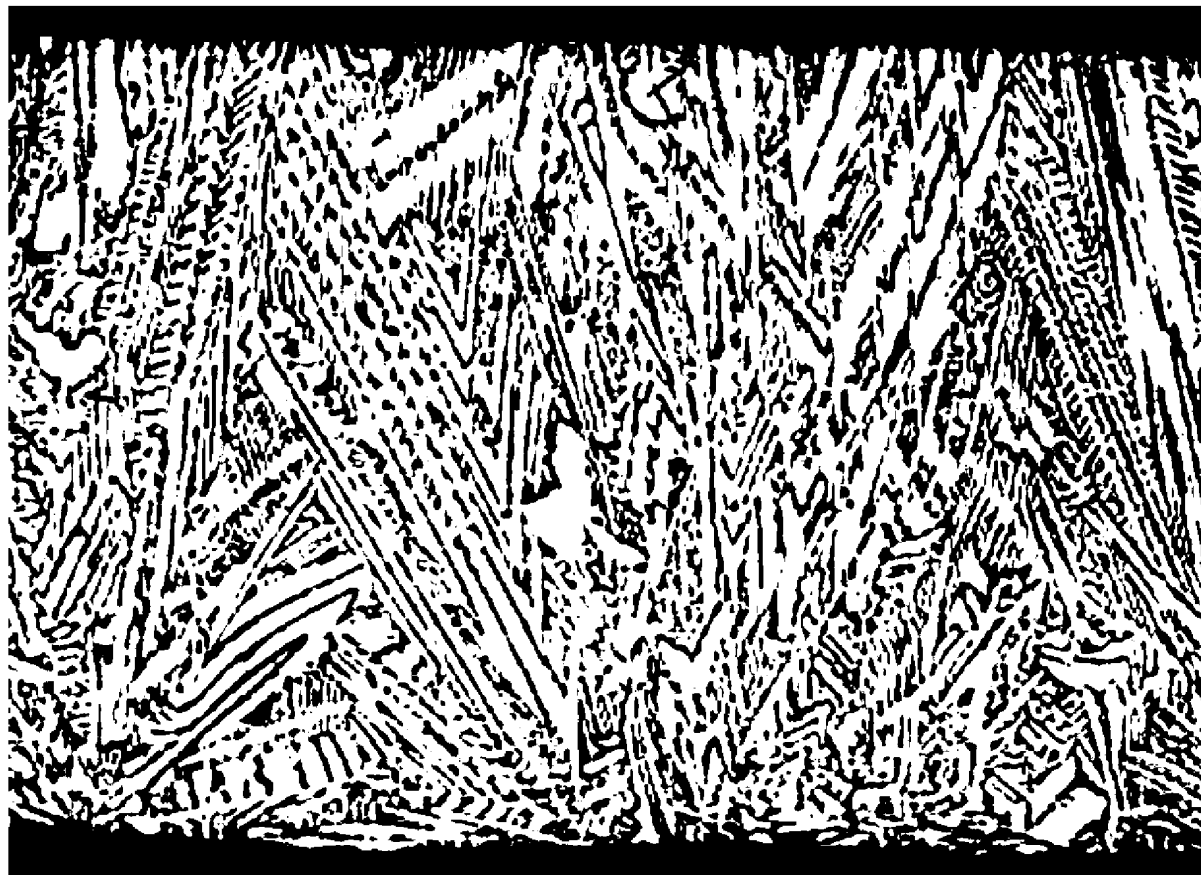
[[図8]]



[[図9]]



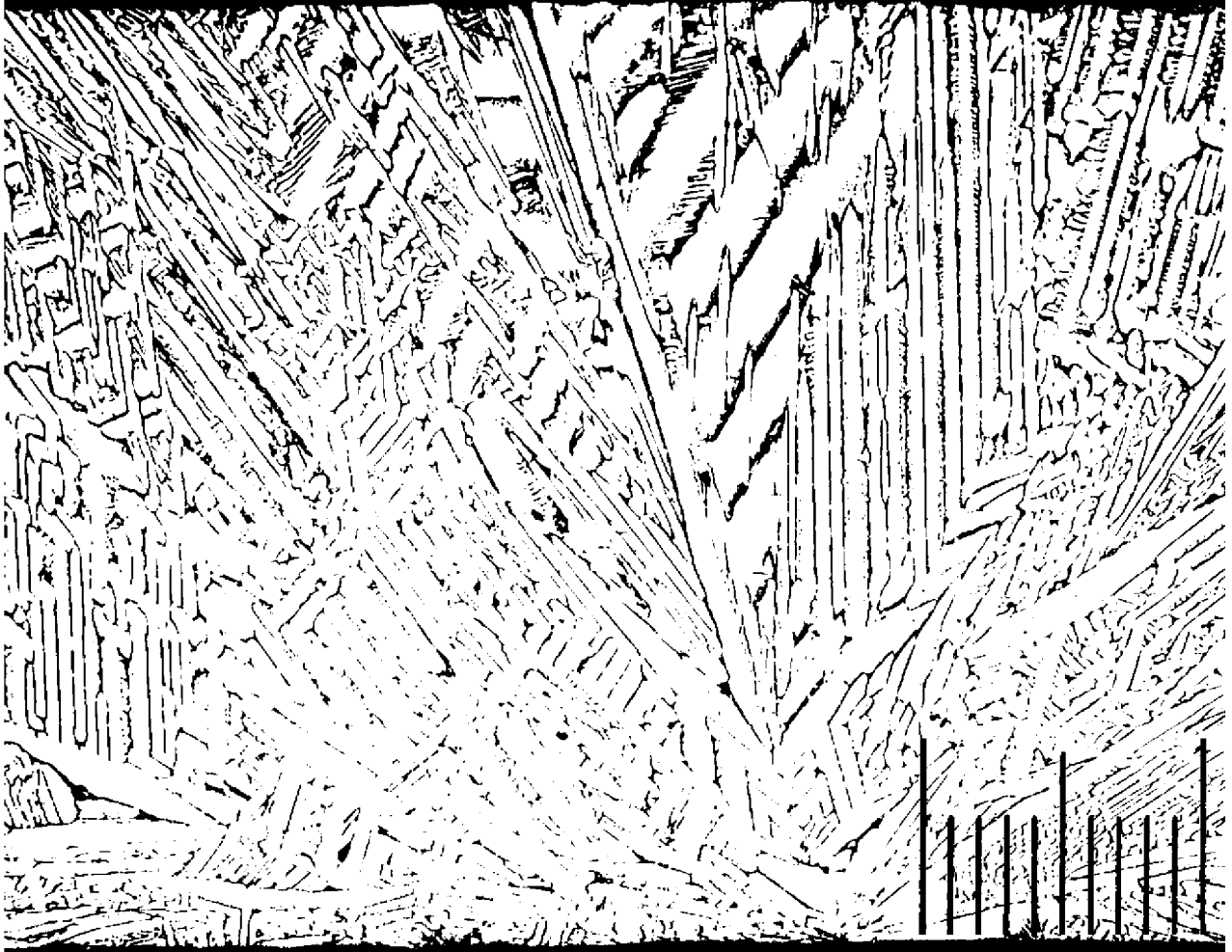
[図10]



[図11]



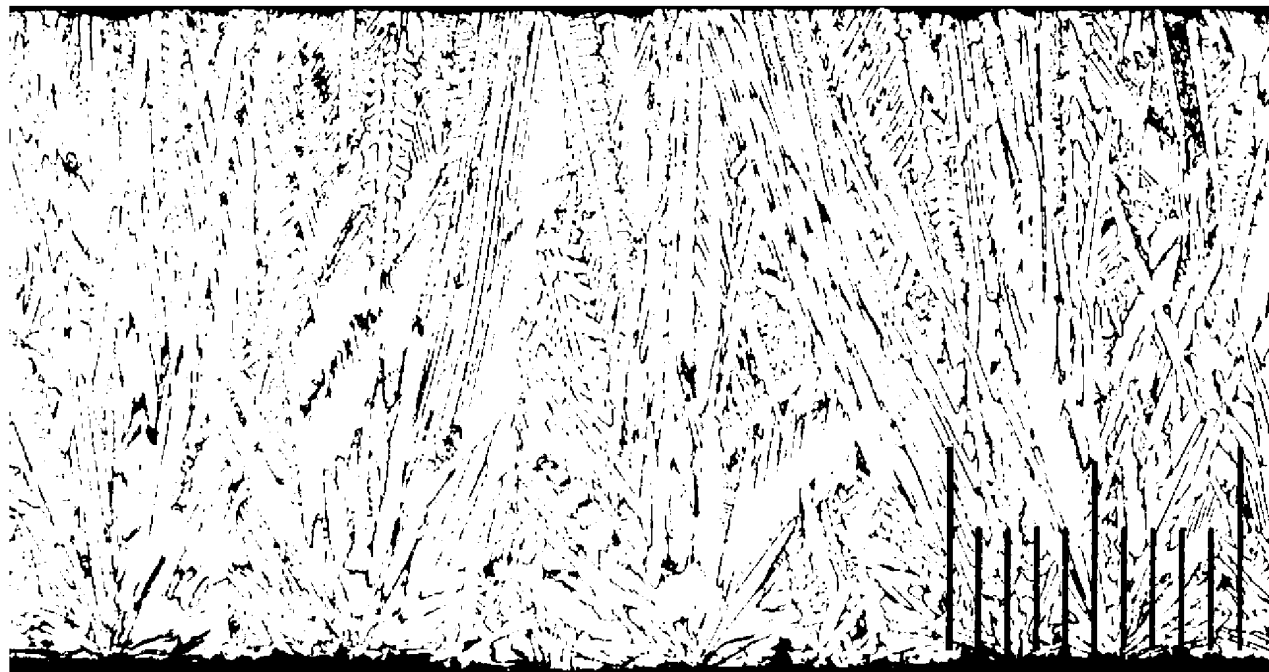
[[図12]]



[[図13]]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006278

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B22D11/06, 11/106, B22F3/00, 9/04, C22C33/02, 38/00,
H01F1/053, 1/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B22D11/06, 11/106, B22F3/00, 9/04, C22C33/02, 38/00,
H01F1/053, 1/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-50507 A (Seiko Epson Corp.), 15 February, 2002 (15.02.02), Full text; all drawings & US 2002/0066498 A1	1-13
A	JP 10-36949 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 10 February, 1998 (10.02.98), Full text; all drawings & EP 0801402 A1	1-13
A	JP 9-170055 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 30 June, 1997 (30.06.97), Full text; all drawings (Family: none)	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 June, 2005 (13.06.05)

Date of mailing of the international search report

28 June, 2005 (28.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl.⁷ B22D11/06, 11/106, B22F3/00, 9/04, C22C33/02, 38/00, H01F1/053, 1/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl.⁷ B22D11/06, 11/106, B22F3/00, 9/04, C22C33/02, 38/00, H01F1/053, 1/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-50507 A (セイコーエプソン株式会社) 2002. 02. 15, 全文, 全図 & US 2002/0066498 A1	1-13
A	JP 10-36949 A (昭和電工株式会社) 1998. 02. 10, 全文, 全図 & EP 0801402 A1	1-13
A	JP 9-170055 A (昭和電工株式会社) 1997. 06. 30, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 06. 2005

国際調査報告の発送日

28. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 登

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4 E

8727